INLEIDING STATISTISCHE FYSIKA

DR. G. NIENHUIS

TRANSITORIUM I RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT

I N H O U D:

Literatuur:

F. Mandl, Statistical Physics, Wiley.

C. Kittel, Thermal Physics, Wiley.

C. Kittel, Elementary Statistical Physics, Wiley.

D. ter Haar, Elements of Statistical Mechanics.

R. Becker, Theorie der Wärme.

L.D. Landau en E.M. Lifhitz, Statistical Physics.

I. Inleiding

Statistische fysica houdt zich bezig met de fysische eigenschappen van macroscopische systemen, zoals een stuk metaal, een cylinder met gas, of een vat met vloeistof. Het essentiële kenmerk van macroscopische systemen is dat het aantal deeltjes (atomen, moleculen) zeer groot is. Statistische methoden worden beter bruikbaar naarmate er meer deeltjes zijn, en naarmate we minder geinteresseerd zijn in het specifieke gedrag van een enkel individueel molecuul. In de praktijk is het deeltjesaantal meestal van de orde van 10^{20} of meer. De toestand en de eigenschappen van een macroscopisch systeem worden gekarakteriseerd door een gering aantal macroscopische grootheden, zoals de temperatuur, de druk, de electrische stroom, het geleidingsvermogen, de thermische uitzettingscoefficient, de warmtecapaciteit. De statistische fysica probeert nu deze grootheden af te leiden uit de eigenschappen van een of enkele moleculen, bij voorbeeld de massa of het electrisch dipoolmoment van een molecuul, of de wisselwerkingspotentiaal tussen twee of meer moleculen. Niet altijd is het duidelijk hoe een macroscopische grootheid in termen van moleculaire eigenschappen gedefinieerd zou moeten worden.

Het is niet moeilijk te begrijpen waarom statistische methoden nodig zijn. Als we willen onderzoeken hoe een macroscopische grootheid verandert als functie van de tijd, zouden we kunnen proberen om mechanica toe te passen. Als we de wisselwerkingspotentiaal tussen de moleculen kennen, kunnen we de bewegingsvergelijkingen voor alle deeltjes opschrijven (de wet van Newton als we klassieke mechanica gebruiken, of de Schrödinger-vergelijking als we de quantum-mechanica willen toepassen). Deze bewegingsvergelijkingen moeten we dan oplossen bij een gegeven beginsituatie. Het is duidelijk dat deze methode niet uitvoerbaar is als het deeltjesaantal van de orde van 10^{20} is. Alle computers ter wereld zouden met elkaar de beginvoorwaarden niet kunnen opnemen in hun geheugen. Daar komt nog bij dat we helemaal niet geinteresseerd zijn in de precieze beweging van alle deeltjes. Want een macroscopische grootheid wordt bepaald door het gemiddelde gedrag van vele deeltjes. Als we de druk op een wand van een cylinder meten, dan moeten we de impulsoverdracht gedurende een korte tijd, waarin vele deeltjes tegen de wand botsen. In feite meten we slechts een gemiddeld gedrag. Met heel gevoelige apparatuur is het weliswaar mogelijk om fluctuaties in het gemiddelde gedrag waar te nemen. Maar ook die fluctuaties kunnen we beschrijven met behulp van gemiddelden over deeltjes. Zo kunnen we begrijpen waarom statistische methoden zo belangrijk zijn in de fysica van macroscopische systemen.

De oudste toepassing van statistische methoden in de fysica van macroscopische systemen was in het gebied van de thermodynamica, zoals de relatie tussen de temperatuur en de druk van een gas.

II. De eerste hoofdwet en de energie.

We beschouwen een macroscopisch systeem, b.v. een gas in een cylinder, of een vat met vloeistof. De totale energie E van dit systeem is constant zolang er van buitenaf geen energie wordt toegevoerd of afgevoerd. Deze totale energie is de som van de kinetische en potentiële energie van alle afzonderlijke deeltjes. Er zijn verschillende manieren om energie aan het systeem toe te voeren. De meest voor de hand liggende manier is om arbeid op het systeem uit te oefenen, bv. door erin te roeren, of door een kracht uit te oefenen op een zuiger die het systeem van de buitenwereld afsluit, of door middel van uitwendige electrische of magnetische velden. Maar arbeid is niet de enige manier om de energie van het systeem te veranderen. Als de toestand van het systeem verandert, dan is de energieverandering ΔE niet altijd gelijk aan de op het systeem verrichte arbeid W. We definieren nu de resterende energieverandering als de toegevoerde warmte Q

$$Q = \Delta E - W \qquad (2.1)$$

Vanzelf heeft de grootheid toegevoerde warmte dan de dimensie van energie. De meest gebruikelijke manier om warmte toe te voeren (d.i. om energie toe te voeren anders dan door arbeid) is om het systeem in contact te brengen met een ander systeem van hogere temperatuur, bv. een gasvlam. Overigens hebben we het begrip temperatuur nog niet gedefinieerd. We gebruiken hier slechts het ervaringsfeit dat energietoevoer mogelijk is op andere wijze dan door mechanische arbeid.

Een ander ervaringsfeit is dat het mogelijk is om een systeem thermisch te isoleren, door het te omgeven met wanden die geen warmte doorlaten (adiabatische wanden). Voor zo'n geisoleerd systeem geldt $Q = 0$, en derhalve $\Delta E = W$. Dat is het geval in de klassieke calorimeter, zolang die tenminste gesloten blijft. De energieveranderingen W en Q in (2.1) zijn macroscopische begrippen: W is de energieverandering door op het systeem verrichte arbeid met macroscopische middelen, zoals zuigers, hamers, roerstaven, of macroscopische uitwendige velden. Op moleculair niveau is geen wezenlijk onderscheid tussen verrichte arbeid en toegevoerde warmte: beide vormen van energieverandering wijzigen de snelheden of posities van de moleculen. Vergelijking (2.1) definieert in onze redenering het begrip toegevoerde warmte. Historisch staat (2.1) bekend als de Eerste Hoofdwet van de thermodynamica, die behoud van energie uitdrukt in termen van twee meetbare, macroscopisch verschillende vormen van energieverandering Q en W.

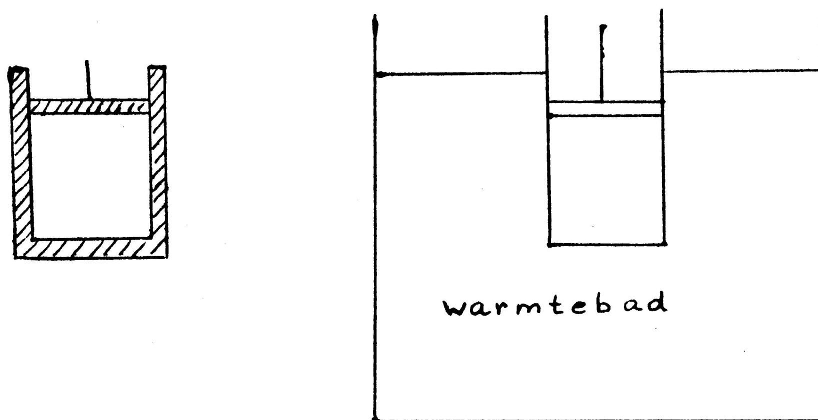
De totale energie E van een systeem is een grootheid die bepaald is door de toestand van het systeem onafhankelijk van de wijze waarop het systeem in die toestand gekomen is. Een dergelijke grootheid noemen we een toestandsgrootheid. De toegevoerde warmte Q en de op het systeem verrichte arbeid W zijn geen toestandsgrootheden. We kunnen aan de toestand van een systeem niet zien of die toestand (uitgaande van een zekere begintoestand) bereikt is door warmte toe te voeren of door arbeid op het systeem te verrichten. Daarom kunnen we ook niet spreken van de totale hoeveelheid warmte of de totale hoeveelheid arbeid van een toestand van het systeem.

De Eerste Hoofdwet voor een infinitesimeal kleine verandering wordt geschreven als

$$dE = đQ + đW \qquad (2.2)$$

Het symbool đ geeft aan dat de betreffende verandering geen verandering in een toestandsgrootheid is.

Een zeer gebruikelijke manier om arbeid op een gasvormig systeem te verrichten is door het volume te veranderen. Dat kan door het systeem in een cylinder af te sluiten met een beweegbare zuiger, zoals voorkomt in verbrandingsmotoren en stoommachines. Het systeem kan omgeven zijn door adiabatische wanden. Bij elke verandering geldt dan $đQ = 0$, zodat volgens (2.2) $dE = đW$. We spreken dan van een adiabatische verandering. Anders is het als we het systeem in warmte-contact brengen met een veel groter systeem bij een bepaalde temperatuur. Na elke verandering zal dan zodanige warmteuitwisseling tussen het systeem en het grotere systeem plaatsvinden dat de temperatuur ongewijzigd blijft. Een verandering waarbij de temperatuur niet verandert noemen we isotherm. Het grote systeem heet warmtebad.



Als ik op de zuiger druk met een druk $p_o = \frac{K}{O}$ (K is de kracht, O het oppervlak), en als onder invloed van die kracht het volume V verandert met een waarde dV, dan is de op het systeem verrichte arbeid

$$đW = -p_o dV. \qquad (2.3)$$

Bij compressie is dV negatief, bij expansie positief. Toestandsveranderingen kunnen we bewerkstelligen met behulp van gewichten op de zuiger, of via warmtecontact met een systeem van hogere of lagere temperaturen. Als we een systeem na een toestandsverandering aan zichzelf overlaten, dan zal na enige tijd de toestand niet meer macroscopisch waarneembaar veranderen. We spreken dan van <u>thermisch evenwicht</u>. We zullen nog zien dat in thermisch evenwicht (of kortweg: in evenwicht) de temperatuur overal in het systeem gelijk is. Een toestandsverandering noemen we <u>quasi-statisch</u> als die zo langzaam verloopt dat op elk moment het systeem in evenwicht is. Een quasistatische verandering is dus een continue opeenvolging van evenwichtstoestanden. Als we het gas comprimeren door plotseling een zwaar gewicht op de zuiger te laten vallen en vervolgens het systeem tot evenwicht laten komen, dan is er tijdens het proces geen evenwicht, en de toestandsverandering is niet quasistatisch. Alleen als we de kracht op de zuiger langzaam en in kleine stapjes laten toenemen, dan zal op elk moment het systeem vrijwel in evenwicht zijn. Als we nu de kracht steeds langzamer laten toenemen, dan wordt een quasistatisch proces steeds beter benaderd. Wanneer de zuiger wrijvingsloos beweegt, dan is de druk die we op een zeker moment tijdens quasistatische compressie moeten toepassen gelijk aan de gasdruk op dat moment. Immers, als we toestaan dat de zuiger willekeurig langzaam beweegt, dan is een willekeurige kleine overdruk voldoende.

Een toestandsverandering die quasistatisch verloopt en zonder wrijvingseffecten noemen we <u>reversibel</u> of <u>omkeerbaar</u>. Bij een infinitesimale reversibele volumeverandering geldt dus

$$đW = -pdV \qquad (2.4)$$

waar p de druk van het gas is. Een reversibel proces kan door een infinitesimale verandering in de uitwendige krachten (in ons geval de kracht op de zuiger) in omgekeerde richting verlopen. Immers, de infinitesimaal kleine overdruk behoeft slechts veranderd te worden in een infinitesimaal kleine onderdruk om quasistatische reversibele compressie te veranderen in quasistatische reversibele expansie. Een proces dat niet quasistatisch verloopt, of dat met wrijving gepaard gaat, kan niet in omgekeerde richting verlopen door een infinitesimale verandering in de uitwendige krachten.

Bij zo'n proces moet de gelijkheid (2.4) vervangen worden door de ongelijkheid

$$đW > -pdV \qquad (2.5)$$

Want bij niet-quasistatische compressie moet ik een druk p_o op de zuiger toepassen die groter is dan de gasdruk p, teneinde het proces met eindige snelheid te laten verlopen. Bij wrijving moet de druk op de zuiger p_o groter zijn dan p, teneinde de wrijvingskracht te overwinnen. Omdat $p_o > p$ geldt $đW = -p_o dV > -pdV$ (dV is negatief).
Bij niet-quasistatische expansie moet p_o echt kleiner zijn dan p . Voor de (nu negatieve) arbeid đW geldt dan weer $đW = -p_o dV > -pdV$. Bij irreversibele compressie moet meer arbeid aan het systeem toegevoerd worden dan er weer vrijkomt bij daarop volgende irreversibele expansie.
Ruw gezegd, een irreversibel proces leidt tot verlies van arbeid. Daaruit volgt direct de bovengenoemde bewering dat een irreversibel proces niet in omgekeerde richting kan verlopen door alleen een infinitesimale verandering in de krachten.

De ongelijkheid (2.5) geldt algemeen voor irreversibele processen. Reële processen zijn altijd irreversibel. Reversibele processen kunnen willekeurig dicht benaderd worden door heel kleine uitwendige overdrukken toe te passen. Voor reversibele processen kunnen we de Eerste Hoofdwet schrijven als

$$dE = đQ - pdV \qquad (2.6)$$

Voor irreversibele processen geldt volgens (2.5)

$$dE > đQ - pdV \qquad (2.7)$$

De extra arbeid door overdruk die een uitwendige kracht verricht bij compressie draagt dus bij tot dE.

Bij de beschouwingen in dit hoofdstuk namen we aan dat arbeid op het systeem verricht kan worden door volumeverandering. Als andere arbeidverrichtende mechanismen (zoals uitwendige velden) een rol spelen, leiden soortgelijke beschouwingen tot dezelfde conclusies.

III. De tweede hoofdwet en de entropie

In het vorige hoofdstuk noemden we het begrip thermisch evenwicht. In een systeem waarin de temperatuur van plaats tot plaats verschilt, of waarin de deeltjesdichtheid of de druk grillig varieërt als functie van de plaats heerst geen evenwicht. Er zal een warmtestroom ontstaan van hoge temperatuur; en een deeltjesstroom, in het algemeen van hogere dichtheid naar lagere dichtheid (eventueel beïnvloed door uitwendige krachten), totdat na korte tijd de situatie niet meer verandert. Dan spreken we van thermisch evenwicht. Dit is een typisch macrosco-

pisch begrip. Op moleculaire schaal gebeurt er nog wel degelijk iets, en de moleculen bewegen net zo grillig door elkaar als tevoren. De moleculaire (of microscopische) toestand van het systeem verandert nog voortdurend, en die wordt ook niet stationair. Het is duidelijk dat we met de macroscopische toestand (kortweg macrotoestand) en de microscopische toestand (kortweg microtoestand) iets geheel verschillends bedoelen. Een macrotoestand is gespecificeerd door een beperkt aantal macroscopische grootheden, zoals drukverdeling, dichtheidsverdeling, temperatuurverdeling, deeltjesstroom. Het hangt af van de nauwkeurigheid van de instrumenten, een hoe nauwkeurige specificatie van een macroscopische toestand zinvol is. De definitie van het begrip macrotoestand is kennelijk wat vaag. Dat geldt niet voor het begrip microtoestand, gedefiniëerd als een volledige beschrijving van de moleculaire toestand van het systeem. In de klassieke mechanica betekent dit een precieze opgave van de posities en snelheden van alle deeltjes, bij gebruik van quantummechanica wordt de microtoestand gegeven door de golffunctie van het gehele systeem. Bij een gegeven macrotoestand behoren nog geweldig vele microtoestanden. Dit idee van een macrotoestand waarmee vele microtoestanden corresponderen is gebruikt door Boltzmann om het begrip entropie te definiëren in termen van de moleculaire eigenschappen van het systeem. De entropie was eerder ingevoerd door Clausius met behulp van alleen macroscopische grootheden. Boltzmanns definitie is veel meer aanschouwelijk, en we zullen ons vooral tot deze beperken.

Beschouw een geheel afgesloten systeem, dus met vaste, adiabatische wanden. Dan is er geen energieuitwisseling met de omgeving mogelijk. Het deeltjesaantal N, het volume V en de totale energie E zijn dan constant. Als het systeem in thermisch evenwicht is, bepalen deze drie grootheden E,N,V de macrotoestand volkomen. Maar er zijn ook macrotoestanden waarbij het systeem niet in evenwicht is.

Dan moeten nog meer parameters gespecificeerd worden, die we kortweg aanduiden met α. Een macrotoestand wordt dus aangeduid met (E,N,V,α). Met een willekeurige macrotoestand (E,N,V,α) komen nu vele microtoestanden overeen, waar een microtoestand een eigentoestand is van de totale moleculaire Hamiltoniean. We voeren nu in het statistisch gewicht $\Omega\ (E,N,V,\alpha)$ als het aantal microtoestanden dat correspondeert met de macrotoestand (E,N,V,α).

Boltzmann voerde twee postulaten in betreffende het statistisch gewicht van een macrotoestand, die het mogelijk maken waarschijnlijkheidsverdelingen over microtoestanden af te leiden. We zullen beide postulaten noemen, en enigszins toelichten.

Het eerste postulaat van Boltzmann luidt:

Voor een geïsoleerd systeem bij vaste gegeven waarden van E,N,V zijn alle microtoestanden die deze waarden hebben even waarschijnlijk.

Dit postulaat houdt een aanname in voor de waarschijnlijkheidsverdeling over de

mogelijke microtoestanden. Doordat de energie een gespecificeerde waarde heeft, is slechts een beperkte verzameling van microtoestanden mogelijk, en wel de microtoestanden met deze bepaalde energie. De overige microtoestanden zijn uitgesloten. Boltzmann neemt dus aan dat de waarschijnlijkheid eerlijk verdeeld is over de mogelijke microtoestanden.
Een onmiddelijk gevolg van dit postulaat is dat de waarschijnlijkheid van een zekere macrotoestand (E,N,V,α) bij de gegeven waarden van E,N,V, en voor variabele α evenredig is met het statistisch gewicht $\Omega(E,N,V,\alpha)$ van die macrotoestand. In dat eerste postulaat van Boltzmann wordt het begrip waarschijnlijkheid voor het eerst genoemd. Het idee is dat onze macroscopische kennis over de toestand van het systeem niet voldoende is om ook de precieze microscopische toestand te kennen. Over die microtoestand kunnen we slechts spreken in termen van waarschijnlijkheid. Bovendien kunnen in een geïsoleerd systeem in de loop van de tijd vele verschillende macrotoestanden voorkomen, getypeerd door de mogelijke waarden van α bij de vaste waarde van E,N,V. Boltzmanns eerste postulaat zegt ook iets over de waarschijnlijkheid om bij steekproefsgewijze metingen in zo'n geïsoleerd systeem een bepaalde waarde van α te meten, dus om een bepaalde macrotoestand te vinden.
Het tweede postulaat van Boltzmann luidt:

De evenwichtstoestand van een geïsoleerd systeem is de macrotoestand waarvoor het statistisch gewicht $\Omega(E,V,N,\alpha)$ bij vaste E,V,N, maximaal is.

Volgens het eerste postulaat is dan de evenwichtstoestand van een geïsoleerd systeem de meest waarschijnlijke macrotoestand. Dat ligt wel enigszins voor de hand. Bij macroscopische systemen met hun geweldig grote aantallen deeltjes is het maximale statistisch gewicht ook geweldig veel groter dan de andere statistische gewichten. De kans op een relatief zeer kleine fluctuatie uit de macrotoestand met maximale Ω is dan al miniem, en dat is juist wat we van de evenwichtstoestand verwachten. De evenwichtstoestand is dus niet volkomen stationair. Heel kleine fluctuaties komen voor, maar die fluctuaties worden relatief kleiner naarmate N groter is.

We willen deze postulaten, en de begrippen microtoestand en macrotoestand illustreren aan de hand van het voorbeeld van een klassiek ideaal gas, dat is een gas van niet-wisselwerkende deeltjes. De deeltjes hebben massa m. Ze kunnen botsen met de wand, en ze bewegen onder invloed van een uitwendig veld (bv een zwaartekrachtveld). Op een willekeurig tijdstip heeft het i^{de} deeltje een impuls $\vec{p}_i$, en een positie $\vec{r}_i$. De energie ε_i van dit deeltje is dan

$$\varepsilon_i = \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + v(\vec{r}_i), \qquad (3.1)$$

waar $v(\vec{r}_i)$ de potentiële energie is die het uitwendige veld beschrijft. De impuls en de positie van een deeltje kunnen we aangeven als een vector $(\vec{p},\vec{r})$ in een 6-dimensionale ruimte (de zogenaamde μ-ruimte). We verdelen nu deze 6-dimensionale ruimte in gelijke hokjes, die zo klein zijn dat de plaats en impuls van een deeltje

voldoende nauwkeurig gespecificeerd is door te zeggen in welk hokje de 6-vector $(\vec{p},\vec{r})$ zit, maar toch zo groot dat in het relevante gebied van de μ-ruimte vele deeltjes in hetzelfde hokje horen. De hokjes nummeren we met de index a = 1,2,.... De microtoestand van het systeem kennen we als we weten in welk hokje deeltje 1 zit, in welk hokje deeltje 2 zit, enz. Laten we nu afspreken dat we de macrotoestand karakteriseren door te zeggen hoeveel deeltjes er in hokje 1 zitten, hoeveel er in hokje 2 zitten, enz.
Dus de macrotoestand speciferen we door aan elk hokje a een aantal deeltjes n_a toe te kennen. Dus de getallen $\{n_a\}$ met elkaar spelen de rol van de variabelen α. Ze moeten voldoen aan twee voorwaarden, namelijk dat het totale deeltjes-aantal N, en de totale energie E is. In formule

$$\sum_a n_a = N \qquad (3.2)$$

$$\sum_a n_a \varepsilon_a = E . \qquad (3.3)$$

Het statistische gewicht van de macrotoestand $\{n_a\}$ is nu het aantal manieren waarop ik de N deeltjes kan verdelen in een groep van N_1 deeltjes, een groep van N_2 deeltjes, enz. Dit is de multinomiaalcoefficient

$$\Omega(\{n_a\}) = \frac{N!}{n_1!n_2!\ldots} \; . \qquad (3.4)$$

Volgens het tweede postulaat is de evenwichtstoestand de macrotoestand met maximale Ω. Dus we moeten (3.4) maximaal maken, onder de bijvoorwaarden (3.2) en (3.3). Evengoed kunnen we log Ω maximaliseren. We doen dit met behulp van de multiplicatorenmethode van Lagrange. Omdat N, n_1, n_2,... grote getallen zijn, mogen we log n! benaderen met de Stirling-formule

$$\log n! \approx n \log n - n \, . \qquad (3.5)$$

continue

Bovendien kunnen we de n_a wel behandelen alsof het variabelen zijn. Volgens de Lagrange-methode vinden we het maximum van log Ω met de bijvoorwaarden (3.2) en (3.3) door te schrijven

$$d\left[\log \Omega - \lambda(\sum_a n_a - N) - \beta(\sum_a \varepsilon n_a - E) \right] = o \qquad (3.6)$$

Hier zijn λ en β de Lagrange-multiplicatoren. De waarde van λ en β wordt bepaald door de bijvoorwaarden (3.2) en (3.3). Door (3.4) en (3.5) in te vullen in (3.6) vinden we

$$-\sum_a(\log n_a + \lambda + \beta\varepsilon_a)dn_a = o \qquad (3.7)$$

voor elke variatie dn_a. Dus

$$n_a = e^{-\lambda-\beta\varepsilon_a} \quad . \qquad (3.8)$$

De waarden van λ en β kunnen we vinden uit (3.2) en (3.3). Voor ons is het voldoende te constateren dat in evenwicht de dichtheid in de μ-ruimte evenredig is met $\exp(-\beta\varepsilon)$. Dus het aantal deeltjes met impuls tussen $\vec{p}$ en $\vec{p} + d\vec{p}$ en met positie tussen $\vec{r}$ en $\vec{r} + d\vec{r}$ is

$$f(\vec{p},\vec{r})d\vec{p}d\vec{r} = C \exp\left[-\beta(\vec{p}^2/2m + v(\vec{r}))\right] d\vec{p}d\vec{r} \qquad (3.9)$$

De normering C is bepaald door de eis

$$\int f(\vec{p},\vec{r})d\vec{p}d\vec{r} = N. \qquad (3.10)$$

De functie f is de Maxwell-Boltzmannverdeling. Dit voorbeeld laat zien dat we met de postulaten van Boltzmann de waarschijnlijkheidsverdeling voor de evenwichtstoestand van een geisoleerd systeem kunnen vinden. Het invoeren van de hokjes in de μ-ruimte is een truc die nodig is om het aantal microtoestanden aftelbaar te maken. Bij gebruik van quantummechanica is dat niet nodig.

Het is in het algemeen praktischer om met log Ω te werken dan met Ω zelf. Daarom voeren we in de grootheid S, door de gelijkheid

$$S = k \log \Omega \qquad (3.11)$$

waar k een constante is, die de constante van Boltzmann genoemd wordt. Later zullen we het verband leggen tussen k en meetbare grootheden. De grootheid S noemen we de <u>entropie</u>. De entropie is dus groter naarmate het statistisch gewicht groter is. Het tweede postulaat kunnen we nu ook formuleren door te zeggen: de evenwichtstoestand van een geisoleerd systeem is de toestand met maximale entropie. Merk op dat S net als Ω een functie is van (E,V,N,α).

Als op een zeker begintijdstip het systeem niet in evenwicht is, verkeert het in een macrotoestand met niet-maximaal statistisch gewicht. Dan is het het meest waarschijnlijk dat het spoedig zo zal veranderen dat het terecht komt in een meer waarschijnlijke toestand, d.i. een toestand met grotere Ω. Het is aannemelijk dat het statistisch gewicht van een systeem dat niet in evenwicht is, alleen maar groter zal worden. Dit wordt uitgedrukt door de Tweede Hoofdwet van de thermodynamica:

<u>De entropie van een systeem dat niet in evenwicht is, neemt altijd toe. In de evenwichtstoestand bereikt de entropie zijn maximale waarde.</u>

De Tweede Hoofdwet zegt ongeveer dat bij een reëel proces de toestand alleen maar dichter naar evenwicht toe kan gaan, en niet in tegenovergestelde richting kan veranderen. De tegenstelling tot de Eerste Hoofdwet (die behoud

van energie uitdrukt) heeft de Tweede Hoofdwet een duidelijk statistisch karakter en is geldig voor het gemiddeld gedrag van een systeem.

Een incidentele gebeurtenis, zoals een fluctuatie uit evenwicht hoeft niet precies aan deze wet te voldoen. Maar de kans op een ernstige schending van de Tweede Hoofdwet is uiterst gering voor macroscopische systemen. Voor systemen bestaande uit slechts enkele deeltjes zijn de fluctuaties rond het gemiddelde gedrag relatief veel groter en de Tweede Hoofdwet verliest daar zijn betekenis.

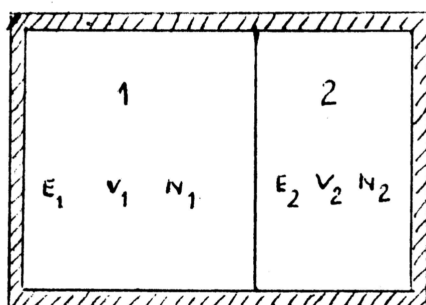
De entropie is een maat voor de wanorde van het systeem. Naarmate het systeem meer geordend is, is de entropie lager. En naarmate de entropie lager is, is de macrotoestand scherp gedefinieerd en kunnen we met meer zekerheid de microtoestand van het systeem aangeven. Ook kan men zeggen dat we meer informatie hebben over de microtoestand van het systeem, naarmate de entropie lager is. In de evenwichtstoestand is de entropie maximaal, de informatie is minimaal, en we kunnen dan de toestand karakteriseren met een minimaal aantal grootheden E,V,N. Het begrip entropie speelt ook een belangrijke rol in de informatietheorie.

We zullen zien dat Boltzmanns postulaten ons in staat stellen de temperatuur, de druk en andere thermodynamische grootheden te definieren in termen van de entropie, dus van de moleculaire structuur van het systeem.

Dit hoofdstuk had betrekking op geisoleerde systemen. Als we in het vervolg spreken over de toestand van een macroscopisch systeem, dan bedoelen we de macrotoestand.

IV. De Temperatuur

Het begrip temperatuur hebben we nog niet gedefinieerd. In het vorige hoofdstuk kwam het hele begrip eigenlijk niet voor. In dit hoofdstuk zullen we het begrip temperatuur invoeren in termen van de entropie. We bekijken daartoe eerst een geisoleerd systeem, dat bestaat uit twee deelsystemen, gescheiden door een vaste wand die warmte doorlaat. De beide deelvolumes V_1 en V_2 zijn dus vast. De deeltjesaantallen in beide systemen zijn N_1 en N_2. Het totale volume is $V = V_1 + V_2$, en het totale deeltjesaantal is $N = N_1 + N_2$. De energieën E_1 en E_2 van de beide deelsystemen zijn niet constant, maar wel de totale energie $E = E_1 + E_2$. Een macrotoestand van het gehele systeem is gespecificeerd zodra we de macrotoestand van de beide deelsystemen kennen en hetzelfde geldt voor de microtoestand. Het totale statistisch gewicht Ω



van een macrotoestand van het gehele systeem is dan het product van de statistische gewichten Ω_1 en Ω_2 van de macrotoestand van de deelsystemen.

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \tag{4.1}$$

Uit de definitie (3.11) van de entropie volgt dan

$$S = S_1 + S_2 \tag{4.2}$$

zodat de entropie additief is.

Nu bekijken we de situatie dat elk van de deelsystemen in evenwicht is, maar dat ze nog niet in evenwicht met elkaar zijn. De toestand van elk van de deelsystemen is dan geheel bepaald door hun energieën E_1 en E_2 (immers N_1, V_1 en N_2, V_2 zijn vast), waarvan de som constant is. De toestand van het systeem is dus bepaald door een enkele parameter, bv. E_1.
De totale entropie als functie van E_1 is

$$S = S_1(E_1) + S_2(E - E_1) \tag{4.3}$$

Er is evenwicht tussen beide deelsystemen wanneer de totale entropie S maximaal is. De evenwichtswaarde is dus

$$\frac{dS}{dE_1} = 0 \tag{4.4}$$

Volgens (4.3) wordt dit

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_1}\right)_{V_2,N_2} = 0 \tag{4,5}$$

waar we expliciet aangeven dat we moeten differentiëren naar de energie, terwijl we volume en deeltjesaantal constante houden. Omdat $E_1 = E - E_2$ mogen we schrijven

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2,N_2} = 0 \tag{4.6}$$

Als aan (4.6) voldaan is, zijn de beide systemen met elkaar in evenwicht, d.w.z. dat er geen warmtetransport meer plaats vindt van het ene deelsysteem naar het andere.

We willen dat de temperatuur T een zodanige grootheid is dat geen netto warmtetransport meer plaats vindt tussen twee systemen met dezelfde temperatuur. Volgens (4.6) bereiken we dat door de temperatuur te definiëren als een functie van $\frac{\partial S}{\partial E}$. We definiëren nu

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial E_i}\right)_{V_i,N_i} = \frac{1}{T_i}, \quad i = 1,2 \tag{4.7}$$

<u>De inverse temperatuur is gedefinieerd als de afgeleide van de entropie naar de energie</u>, bij constant volume en deeltjesaantal. De evenwichtsvoorwaarde (4.6) zegt dan dat $T_1 = T_2$. Met de definitie (4.7) is de temperatuur identiek met de absolute temperatuur gedefinieerd met de ideale-gasthermometer. Dat zullen we later nog zien.

Als nog geen evenwicht bereikt is, dan verandert de entropie volgens

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} =$$

$$= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1,N_1} \frac{dE_1}{dt} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2,N_2} \frac{dE_2}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\frac{dE_1}{dt} . \qquad (4.8)$$

Volgens de Tweede Hoofdwet moet de entropie toenemen, dus

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \frac{dE_1}{dt} > 0 \qquad (4.9)$$

Als $T_1 < T_2$, dan neemt E_1 toe, dus dan wordt er warmte getransporteerd van hogere temperatuur naar lagere temperatuur. Dit is in overeenstemming met wat we van het begrip temperatuur verwachten.

De evenwichtsvoorwaarde (4.6) vonden we door te kijken naar twee deelsystemen met vast volume en deeltjesaantal, die energie kunnen uitwisselen. We kunnen ook kijken naar twee deelsystemen met een beweegbare scheidingswand. Dan zijn V_1 en V_2 variabel met vaste som $V = V_1 + V_2$. Tenslotte kunnen we ook nog kijken naar de situatie van een scheidingswand die lekt, zodat de systemen deeltjes kunnen uitwisselen. (Dan kunnen ze overigens ook energie uitwisselen.) Als de systemen volume kunnen uitwisselen is er de evenwichtsvoorwaarde $\frac{\partial S}{\partial V_1} = 0$, waaruit volgt

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1,N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2,N_2} \qquad (4.10)$$

Bij deeltjesuitwisseling vinden we de voorwaarde voor evenwicht

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E_1,V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E_2,V_2} \qquad (4.11)$$

We zullen nog zien dat de druk van de deelsystemen in termen van de entropie is

$$p_i = T_i\left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i}\right)_{E_i,N_i} , \qquad i = 1, 2 \qquad (4.12)$$

zodat (4.10) samen met (4.5) betekent dat behalve de temperaturen ook de drukken gelijk moeten zijn in evenwicht. Ook kan men als in (4.9) inzien dat het deelsysteem met grotere druk een toenemende volume heeft.

De chemische potentiaal μ is gedefinieerd door

$$\mu_i = -T_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial N_i}\right)_{E_i, V_i} , \qquad i = 1, 2 \tag{4.13}$$

zodat $\mu_1 = \mu_2$ de derde evenwichtsvoorwaarde is. Bij niet-evenwicht stromen de deeltjes van hoge naar lage chemische potentiaal.

V. De Boltzmannverdeling.

We willen Boltzmannspostulaten gebruiken om een waarschijnlijkheidsverdeling af te leiden voor de microtoestanden van een systeem dat in thermisch evenwicht is in contact met een warmtebad met temperatuur T. Een warmtebad is een reservoir dat zo groot is dat de energie van het systeem veel kleiner is dan die van het warmtebad, zodat de temperatuur van het warmtebad niet beinvloed wordt door energieuitwisseling met het systeem. In evenwicht heeft het systeem dus een vaste temperatuur T, terwijl de energie niet constant is, maar kan fluctueren rond de evenwichtswaarde. De behouden grootheden van het systeem zijn dus T, V, N. (Voor een geisoleerd systeem waren dat E, V, N.) De microtoestanden van het systeem nummeren we 1, 2, ..., en de bijbehorende energieniveaux zijn E_1, E_2, ... We zoeken de waarschijnlijkheidsverdeling over microtoestanden.

De totale energie E_o van systeem plus warmtebad is behouden. Als het systeem zich bevindt in de microtoestand r met energie E_r, dan heeft het warmtebad een energie $E_o - E_r$. Het statistisch gewicht van deze energietoestand van het warmtebad is $\Omega_{wb}(E_o - E_r)$. Omdat het systeem en het warmtebad samen een geisoleerd systeem vormen, geldt Boltzmanns eerste postulaat en de kans p_r dat het systeem zich bevindt in de microtoestand r met energie E_r is

$$p_r = c\Omega_{wb}(E_o - E_r) \tag{5.1}$$

De constante c is bepaald door normering

$$\sum_r p_r = 1 \tag{5.2}$$

Op grond van de definitie van entropie (3.11) kunnen we (5.1) schrijven als

$$p_r = c \exp(S_{wb}(E_o - E_r)/k) . \tag{5.3}$$

Omdat het warmtebad zoveel groter is dan het systeem, zijn de energieën E_r van het systeem die relevant zijn veel kleiner dan E_o. De waarde van $E_o - E_r$ in (5.3) vertoont dan ook slechts relatief kleine fluctuaties rond een gemiddelde waarde $\bar{E}_{wb}$ voor de energie van het warmtebad. We ontwikkelen de entropie in (5.3) in een Taylorreeks om $\bar{E}_{wb}$

$$S_{wb}(E_o - E_r) = S_{wb}(\bar{E}_{wb}) + (E_o - E_r - \bar{E}_{wb}) \frac{\partial S_{wb}(\bar{E}_{wb})}{\partial \bar{E}_{wb}} +$$

$$+ \frac{1}{2} (E_o - E_r - \bar{E}_{wb})^2 \frac{\partial^2 S_{wb}(\bar{E}_{wb})}{\partial \bar{E}_{wb}^2} + \dots \quad . \tag{5.4}$$

Uit (4.7) weten we dat

$$\frac{\partial S_{wb}(\bar{E}_{wb})}{\partial \bar{E}_{wb}} = \frac{1}{T} \tag{5.5}$$

waar T de temperatuur is van het warmtebad. De derde term in het rechterlid van (5.4) bevat dus de temperatuurverandering van het warmtebad tengevolge van warmteuitwisseling met het systeem. Omdat het warmtebad zo groot is, zijn deze en hogere-orde-termen verwaarloosbaar. We vinden dus voor de kans p_r op de microtoestand r

$$p_r = e^{-\beta E_r}/Z(\beta) \quad , \tag{5.6}$$

waar $\beta = (kT)^{-1}$, en

$$Z(\beta) = \sum_r e^{-\beta E_r}. \tag{5.7}$$

De normeringsconstante Z wordt de toestandssom genoemd. De sommatie in (5.7) loopt over alle microtoestanden van het systeem. De temperatuur T is de enige eigenschap van het warmtebad die in de verdeling voorkomt.

De belangrijke waarschijnlijkheidsverdeling (5.6) staat bekend als de Boltzmannverdeling. Zij is afgeleid voor een systeem in contact met een warmtebad. We verwachten echter niet dat de toestand van een geisoleerd systeem zo geweldig veel zal afwijken van de toestand van hetzelfde systeem in contact met een warmtebad. Bijvoorbeeld, een liter water in een calorimeter heeft dezelfde eigenschappen als een liter water in contact met de buitenlucht van dezelfde temperatuur. De Boltzmannverdeling wordt dan ook veel gebruikt voor geisoleerde systemen.

De Boltzmannverdeling heeft vele plezierige eigenschappen. De verwachte waarde van de energie E van het systeem is de gemiddelde waarde van E_r

$$E = \sum_r p_r E_r = -\frac{d \log Z}{d\beta} \tag{5.8}$$

Om de entropie te vinden, hebben we een algemene formule nodig voor de entropie van een niet-geisoleerd systeem waarvan de toestand gespecificeerd is door de waarschijnlijkheidsverdeling p_r. Deze formule luidt

$$S = -k \sum_r p_r \log p_r \ . \qquad (5.9)$$

We kunnen dit het gemakkelijkst afleiden door een groot aantal M identieke systemen te beschouwen, die alle verkeren in dezelfde toestand, gespecificeerd door de waarschijnlijkheden p_r. Deze verzameling identieke systemen noemen we een ensemble. We beschouwen nu het statistisch gewicht van het ensemble, wanneer M_1 systemen verkeren in de microtoestand 1 , M_2 in 2, etc. Dit statistisch gewicht is weer gelijk aan het aantal manieren waarop het ensemble verdeeld kan worden in een groep van M_1 systemen, in een groep van M_2 systemen, etc. Dus

$$\Omega = \frac{M!}{M_1! \, M_2! \ldots} \qquad (5.10)$$

Met Stirlingsformule vinden we dan voor de entropie van het ensemble

$$S = k \log \Omega$$
$$= k \left[M \log M - \sum_r M_r \log M_r \right] \qquad (5.11)$$

aangezien $\sum_r M_r = M$. Omdat de kans op een microtoestand r gegeven is door p_r, is het aantal systemen in r juist $p_r M$. Fluctuaties rond deze waarde zijn mogelijk, maar als M erg groot is, zijn die verwaarloosbaar. De entropie van het ensemble is dus

$$S = k \left[M \log M - \sum_r p_r M \log p_r M \right] \qquad (5.12)$$

ofwel

$$S = k \left[M \log M - \sum_r p_r M \log M - \sum_r p_r M \log p_r \right]$$
$$= - kM \sum_r p_r \log p_r \qquad (5.13)$$

Omdat de entropie additief is, vinden we uit (5.13) dat de entropie per systeem gegeven is door (5.9). Deze gelijkheid geldt voor een willekeurige waarschijnlijkheidsverdeling p_r.

In het speciale geval van de Boltzmannverdeling (5.6) is de entropie (5.9) gelijk aan

$$S = k \log Z + \frac{E}{T} \ . \qquad (5.14)$$

Tenslotte willen we het verband afleiden tussen de toegevoerde warmte en de entropie. Dat gaat het gemakkelijkst door eerst een kleine variatie in de gemiddelde energie E te beschouwen. Voor een willekeurige waarschijnlijkheidsverdeling p_r geldt

$$dE = d(\sum_r p_r E_r) = \sum_r E_r dp_r + \sum_r p_r dE_r \, . \tag{5.15}$$

De energieniveaux E_r hangen af van de vorm en de grootte van het volume V, maar niet van de waarschijnlijkheden p_r. Dit is duidelijk als we ons herinneren dat E_r de eigenwaarden zijn van de totale moleculaire Hamiltoniaan. Dus bij een constant volume geldt $dE_r = 0$, en dus

$$dE = \sum_r E_r dp_r \, . \qquad \text{bij constante V} \, . \tag{5.16}$$

Vanwege de definitie (4.7) van temperatuur mogen we schrijven voor evenwichtstoestanden

$$dS = \frac{1}{T} dE + a dV \tag{5.17}$$

(het deeltjesaantal N houden we constant) waarin $a = (\frac{\partial S}{\partial V})_E$. Met (5.15) volgt hieruit

$$dS = \frac{1}{T} (\sum_r p_r dE_r + \sum_r E_r dp_r) + a dV \tag{5.18}$$

Uit (5.9) is duidelijk dat dS = 0 wanneer de p_r niet veranderen, dus wanneer $dp_r = 0$ voor alle r. Dus

$$0 = \frac{1}{T} \sum_r p_r dE_r + a dV, \tag{5.19}$$

en

$$T dS = \sum_r E_r dp_r \, . \tag{5.20}$$

[In het speciale geval van de Boltzmannverdeling kunnen we (5.20) direct controleren, door te gebruiken

$$E_r = - \frac{1}{\beta} (\log p_r + \log Z) \tag{5.21}$$]

De energieniveaux E_r hangen alleen af van het volume, zodat we mogen schrijven

$$\sum_r p_r dE_r = (\sum_r p_r \frac{dE_r}{dV}) \, dV \tag{5.22}$$

Bij een reversibele adiabatische volumeverandering veranderen wel de E_r, maar niet de p_r. Dus (5.22) geeft de gehele energieverandering bij een reversibele volumeverandering. Volgens (2.6) is dE = -pdV bij een reversibele

adiabatische volumeverandering. Dus

$$p = - \sum_r p_r \frac{dE_r}{dV} \qquad (5.23)$$

Uit (5.15), (5.20), (5.22) en (5.23) vinden we nu algemeen

$$dE = TdS - pdV \qquad (5.24)$$

Dit is een algemene gelijkheid voor het energieverschil tussen twee dicht bij elkaar liggende evenwichtstoestanden van een systeem. Er komen alleen toestandsgrootheden in voor, zodat het geen verschil maakt of de overgang van de ene toestand naar de andere reversibel of irreversibel plaats vindt. Vergelijking (4.12) voor de druk volgt direct uit (5.24).

In het speciale geval van de Boltzmannverdeling vinden we voor de druk p uit (5.23) en (5.21)

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V}\right)_\beta \quad . \qquad (5.25)$$

Door (5.24) te vergelijken met (2.6) en (2.7) vinden we

$$dS = \frac{đQ}{T} \quad \text{voor een reversibele verandering ,} \qquad (5.26)$$

$$dS > \frac{đQ}{T} \quad \text{voor een irreversibele verandering .} \qquad (5.27)$$

Dit geeft een direct verband tussen de entropie en de toegevoerde warmte. Uit (5.8), (5.14) en (5.25) blijkt dat voor een systeem dat voldoet aan de Boltzmannverdeling de thermodynamische grootheden E, S, p geheel bepaald worden door log Z en de afgeleiden daarvan. Dit geldt heel algemeen. Het is gebruikelijk om in te voeren de Helmholtzvrije energie F door

$$F = E - TS \quad . \qquad (5.28)$$

Uit (5.14) volgt dan voor de Boltzmannverdeling

$$F = - \frac{1}{\beta} \log Z \qquad (5.29)$$

De relatie (5.24) kan dan ook geschreven worden als

$$dF = - SdT - pdV \quad , \qquad (5.30)$$

waaruit bijvoorbeeld volgt

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \qquad (5.31)$$

(vgl. (5.25)). Vergelijking (5.30) is praktisch voor een systeem in contact met een warmtebad, waar T en V de fundamentele variabelen zijn i.p.v.

E en V: Uit (5.24) volgt

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad . \tag{5.32}$$

Dus zoals E de effectieve potentiële energie is bij constante entropie (voor een geisoleerd systeem), zo is F de effectieve potentiële energie bij constante temperatuur (voor een systeem in een warmtebad).

Het is niet ongebruikelijk om (5.26) te gebruiken als definitie van temperatuur, speciaal in puur macroscopische beschouwingen. Men zegt dan dat er een grootheid T bestaat, zodanig dat voor reversibele processen $\frac{đQ}{T}$ de verandering is in een toestandsgrootheid. De temperatuur is dan gedefinieerd als een "integrerende factor" van de toegevoerde warmte đQ. Wij geven de voorkeur aan de definitie (4.7), die minder abstract en meer aanschouwelijk is.

VI. Paramagnetische stof.

We willen de resultaten van het vorige hoofdstuk toepassen op een eenvoudig voorbeeld van paramagnetische kristallen. Dat zijn zouten bestaande uit grote moleculen (bv. $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24\ H_2O$), waarvan een deel een magnetisch dipoolmoment heeft, tengevolge van het impulsmoment van de electronen. Doordat de moleculen zo groot zijn, liggen de magnetische dipoolmomenten ver uit elkaar en is de wisselwerking gering. Daarom beschouwen we een modelsysteem, bestaande uit niet-wisselwerkende magnetische dipolen μ, die in een uitwendig magneetveld B elk twee mogelijke energietoestanden hebben (dit komt overeen met impulsmoment $\frac{1}{2}$), met energie $-\mu B$ als de dipool parallel met het veld staat, en μB als de dipool antiparallel staat. We beschouwen het systeem in contact met een warmtebad met temperatuur T, zodat we de Boltzmannverdeling mogen gebruiken. Voor een enkele dipool is de toestandssom

$$Z_1 = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} = 2 \cosh (\beta\mu B) \ . \tag{6.1}$$

Omdat de dipolen niet wisselwerken, is een microtoestand van het hele systeem van N dipolen gegeven door de toestand van elk van de afzonderlijke dipolen. De toestandssom voor N dipolen is dan

$$Z(N,B,T) = Z_1^{\,N} = [\ 2 \cosh (\beta\mu B)\ ]^N \tag{6.2}$$

De energie van hele systeem is

$$E = -\frac{\partial \log Z(N,B,T)}{\partial\beta} = -\ N\mu B \tanh (\beta\mu B). \tag{6.3}$$

Bij $T = 0$ ($\beta = \infty$) is de energie gelijk aan $-N\mu B$. In de limiet van hoge tem-

peratuur ($\beta \to 0$) gaat de energie naar nul. De fracties p_+ en p_- van dipolen die parallel resp. antiparallel aan het veld staan bedragen

$$p_+ = \frac{e^{\beta\mu B}}{2 \cosh (\beta\mu B)} \; ; \; p_- = \frac{e^{-\beta\mu B}}{2 \cosh (\beta\mu B)} \quad . \qquad (6.4)$$

Bij $T = 0$ is $p_+ = 1$, $p_- = 0$. Dus dan is het systeem volkomen geordend, en alle dipolen staan parallel aan het veld. In de limiet van hoge temperatuur gaan p_+ en p_- naar $\frac{1}{2}$, zodat dan de dipolen volkomen willekeurig geordend zijn. Een sterker magneetveld heeft precies hetzelfde effect als lagere temperatuur. Het magneetveld, dat de dipolen probeert te richten wordt tegengewerkt door de temperatuurbeweging, die juist wanorde (= grotere entropie) probeert te veroorzaken.

Omdat dit model exact oplosbaar is, kunnen we uitdrukkingen vinden voor alle fysische grootheden waarin we maar geinteresseerd zijn. De entropie S vinden we uit (5.14), (6.2) en (6.3)

$$S = Nk \left[\log (2\cosh(\beta\mu B)) - \beta\mu B \tanh (\beta\mu B) \right] \quad . \qquad (6.5)$$

De entropie is een monotoon stijgende functie van de temperatuur T. Bij $T = 0$ geldt $S = 0$. In de limiet van hoge temperatuur gaat S naar $Nk \log 2 = k \log 2^N$. Dat is begrijpelijk, omdat bij $T = 0$ alleen de volledig geordende toestand mogelijk is, terwijl bij $T = \infty$ alle toestanden mogelijk zijn. De warmte-capaciteit C_B bij constant veld is de hoeveelheid warmte die nodig is om het systeem bij constant veld een graad in temperatuur te doen stijgen.
Dus

$$C_B = \left(\frac{đQ}{\partial T}\right)_B = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_B \quad . \qquad (6.6)$$

Immers, als geen arbeid wordt verricht, geldt $đQ = dE$.
Uit (6.6) en (6.3) vinden we

$$C_B = Nk \, (\beta\mu B)^2 \frac{1}{\cosh^2(\beta\mu B)} \quad . \qquad (6.7)$$

De warmtecapaciteit is nul als $T = 0$, en gaat ook naar nul als $T \to \infty$. Ongeveer bij de temperatuur waarvoor $\beta\mu B = 1$ heeft C_B een maximum. De overgang van volledige orde bij $T = 0$ naar volledige wanorde bij hoge temperatuur vindt feitelijk plaats over een eindig temperatuurgebied.

Tenslotte kunnen we het totale magnetische dipoolmoment M van het systeem berekenen. We vinden

$$M = N\mu(p_+ - p_-) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Z(N,B,T)}{\partial B} = N\mu \tanh(\beta\mu B). \qquad (6.8)$$

Bij T = 0 is het totale dipoolmoment $N\mu$. In de limiet van hoge temperatuur (of in de limiet van een zwak magneetveld) geldt

$$M = N\mu^2\beta B \quad , \tag{6.9}$$

zodat dan M lineair in B is.

Uit (6.3), (6.5) en (6.8) kan men direct afleiden

$$dE = TdS - MdB \quad . \tag{6.10}$$

Dit is het analogon van (5.24) voor dit systeem. De arbeid wordt nu verricht door B te veranderen.

Voor hogere impulsmomenten 1, 3/2, 2, ... zijn 3, 4, 5 .... orientaties van het dipoolmoment t.o.v. het veld mogelijk. Voor deze gevallen kan bovenstaande theorie gemakkelijk uitgebreid worden.

Voor reële paramagnetische zouten is het gemeten verband tussen M en B goed in overeenstemming met (6.8), of de generalisatie daarvan voor hogere impulsmomenten.

De grootheden die we in dit hoofdstuk berekend hebben zijn alleen het magnetisch deel van de energie, de entropie en de warmtecapaciteit. Ook de beweging van de deeltjes (roostertrillingen) dragen bij. Niettemin is een afzonderlijke behandeling van de magnetische bijdrage gerechtvaardigd, doordat de koppeling van dipoolmoment en roostertrillingen gering is.

VII. Het Klassieke ideale gas.

We beschouwen een gas van niet-wisselwerkende moleculen. Dit noemt men een ideaalgas. Tevens nemen we aan dat de moleculen geen inwendige structuur hebben. De waarschijnlijkheidsverdeling over de verschillende energietoestanden is gegeven door de Boltzmannverdeling. De kans op een energietoestand met energie E_r is evenredig met $\exp(-\beta E_r)$. We willen de verdeling over de impulsen van de deeltjes weten. Daartoe moeten we weten hoeveel energietoestanden mogelijk zijn waarbij deeltje 1 een impuls heeft tussen $\vec{p}_1$ en $\vec{p}_1 + d\vec{p}_1$, deeltje 2 een impuls tussen $\vec{p}_2$ en $\vec{p}_2 + d\vec{p}_2$, enz. Omdat de deeltjes niet wisselwerken, is het voldoende om de verdeling van de energietoestanden over de impulsen voor één deeltje te vinden. Voor het gemak beschouwen we een rechthoekig vat met ribben L_x, L_y, L_z. Het volume is dan

$$V = L_x L_y L_z \quad . \tag{7.1}$$

Uit de quantummechanica weten we dat de x-component van de impuls p_x zodanig moet zijn dat de De Broglie-golflengte van het deeltje een geheel aantal malen past in de afmeting L_x van het vat in de x-richting.

$$n_x \frac{h}{p_x} = L_x \quad , \tag{7.2}$$

waarbij n_x een geheel (positief of negatief) getal is. Hetzelfde geldt voor p_y en p_z. De toestandssom van een deeltje is dus

$$Z_1 = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \exp\left[- \frac{\beta h^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] \tag{7.3}$$

We gebruikten dat de energie van een impulstoestand met impuls $\vec{p}$ gelijk is aan $\frac{\vec{p}^2}{2m}$, waar m de deeltjesmassa is. We verwaarlozen nu het discreet zijn van de impulsen. Dan kunnen we de sommaties in (7.3) vervangen door integraties. Deze benadering betekent in feite dat we het gas niet quantummechanisch, maar klassiek behandelen. De benadering is geoorloofd mits

$$\frac{\beta h^2}{2mLx^2} << 1 \qquad \text{of} \qquad kT >> \frac{h^2}{2mLx^2} \quad . \tag{7.4}$$

Dezelfde voorwaarde moet gelden voor L_y en L_z. De voorwaarde (7.4) eist dat de De Broglie-golflengte behorend bij een typisch thermische impulswaarde $\sqrt{mkT}$ veel kleiner moet zijn dan de afmetingen van het vat. In reële situaties is dat altijd het geval bij niet extreem lage temperatuur.
In de klassieke limiet kunnen we (7.3) schrijven als een integratie over $\vec{p}$, met $p_x = \frac{n_x h}{L_x}$, enz. We vinden

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \int d\vec{p}\; e^{-\beta\left(\frac{\vec{p}^2}{2m}\right)} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \quad . \tag{7.5}$$

De laatste gelijkheid in (7.5) vinden we met behulp van de integraal

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\; e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad . \tag{7.6}$$

Omdat de deeltjes onafhankelijk zijn, zouden we misschien verwachten dat de toestandssom Z(N,V,T) voor N deeltjes gelijk zou zijn aan $(Z_1)^N$, juist zoals in (6.2). Maar we moeten rekening houden met het feit dat de deeltjes onderscheidbaar zijn, omdat ze identiek zijn. Dat betekent dat twee toestanden die uit elkaar ontstaan door verwisseling van deeltjes, niet als verschillend, maar als een en dezelfde toestand beschouwd moeten worden. Door voor de totale toestandssom $(Z_1)^N$ te nemen hebben we een toestand met impulsen en coordinaten $(\vec{p}_1, \vec{p}_2, .. \vec{p}_N; \vec{r}_1, \vec{r}_2, .. \vec{r}_N)$ net zoveel

malen geteld als er manieren zijn om N deeltjes onderling te verwisselen. Dit aantal is N!, en we vinden voor de toestandssom van een klassiek ideaalgas van N deeltjes

$$Z(N_1V_1T) = \frac{1}{N!}(Z_1)^M = \frac{V^M}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2} \quad . \qquad (7.7)$$

De factor $(N!)^{-1}$ kwam niet voor in het model van N magnetische dipolen in (6.2), omdat daar de deeltjes op vaste plaatsen in de ruimte zitten, en derhalve twee toestanden die uit elkaar ontstaan door zowel de orientatie als de positie van twee dipolen te verwisselen niet afzonderlijk geteld zijn in de toestandssom.

De verdeling over toestanden kunnen we in de klassieke limiet schrijven als een continue waarschijnlijkheidsverdelingsfunctie f $(\vec{p}_1, .. \vec{p}_N)$ over impulsen. De functie f is gedefinieerd door de eis dat f $(\vec{p}_1, \vec{p}_2 ... \vec{p}_N) d\vec{p}_1 ... d\vec{p}_N$ de kans is dat deeltje 1 een impuls heeft tussen $\vec{p}_1$ en $\vec{p}_1 + d\vec{p}_1$, deeltje 2 een impuls tussen $\vec{p}_2$ en $\vec{p}_2 + d\vec{p}_2$, enz. Uit de (genormeerde) Boltzmannverdeling volgt dan dat

$$f(\vec{p}_1, - \vec{p}_N) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3N/2} \exp\left[-\frac{\beta}{2m}(\vec{p}_1^{\,2} + \vec{p}_2^{\,2} + \ldots \vec{p}_N^{\,2})\right]. \quad (7.8)$$

De verdelingsfunctie van één deeltje is dan

$$f_1(\vec{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-\beta \vec{p}^{\,2}}{2m}\right) \quad . \qquad (7.9)$$

Deze verdeling staat bekend als de Maxwell-verdeling. Zij kan geschreven worden als het product van een verdeling over p_x, een over p_y en een over p_z. Dit toont aan dat de componenten van de impuls onafhankelijk verdeeld zijn: als je weet wat de x-waarde van de impuls is, dan zegt je dat niets over de te verwachten y-waarde. De verdeling van elke component heeft de bekende klokvorm van de Gaussische verdeling.

Een veel gebruikte verdeling is die van de absolute waarde van de impuls van een deeltje. De grootheid g(p)dp is gedefinieerd als de waarschijnlijkheid dat de absolute waarde van de impuls $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ een waarde heeft tussen p en p + dp. Hieruit vinden we direct

$$g(p) = 4\pi p^2 \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad , \qquad (7.10)$$

omdat het volume van een bolschil met binnenstraal p en buitenstraal p + dp gelijk is aan $4\pi p^2 dp$..

Uit de toestandssom (7.7) kunnen we zoals gewoonlijk alle thermodynamische grootheden afleiden.

De Energie E is

$$E = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} NkT \quad . \tag{7.11}$$

Voor een klassiek ideaal gas hangt de energie dus niet af van het volume, alleen van de temperatuur. Elk van de 3N bewegingsvrijheidsgraden draagt dus $\frac{1}{2}$ kT bij tot de energie.

De druk p is te vinden uit (5.25)

$$pV = NkT \tag{7.12}$$

Dit is precies de ideale-gas-wet, waaruit blijkt dat de definitie (4.7) van de temperatuur precies overeenkomt met de absolute temperatuur volgens de gasthermometerschaal.

De warmtecapaciteit bij constant volume c_V is gedefinieerd als de hoeveelheid warmte die nodig is om bij constant volume het systeem 1 graad in temperatuur te doen stijgen

$$c_V = \left(\frac{đQ}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{7.13}$$

Uit (7.11) volgt

$$c_V = \frac{3}{2} Nk \quad . \tag{7.14}$$

De warmtecapaciteit is dus onafhankelijk van volume en temperatuur en onafhankelijk van het soort gas.

De entropie is te vinden uit (5.14), waar we voor log N! Stirlings formule gebruiken. Dan vinden we

$$S = Nk \left[\frac{3}{2} \log\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right) + \frac{5}{2} + \log\left(\frac{V}{N}\right) \right] \quad . \tag{7.15}$$

De entropie is dus evenredig met het deeltjesaantal N, en hangt op eenvoudige wijze af van de dichtheid en massa.

Als toepassing van deze uitdrukkingen voor E, p, en S en als illustratie van het verband tussen verrichte arbeid, toegevoerde warmte en entropieverandering bekijken we nu de compressie van een ideaalgas. We bekijken het geval dat die compressie adiabatisch ($đQ = 0$) of isotherm ($dT = 0$) geschiedt. Verder onderscheiden we oneindig langzame (reversibele) en snelle (irreversibele) compressie. Het beginvolume is V_1, het eindvolume is $V_2 < V_1$.

A. <u>Isotherm en reversibel</u>.

De verrichte arbeid bedraagt nu

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad , \tag{7.16}$$

wegens de reversibiliteit. De temperatuur T is constant, en $pV = NkT$. Dus

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{NkT}{V} dV = NkT \log \frac{V_1}{V_2} > 0 \qquad (7.17)$$

Dus er is arbeid op het systeem verricht. Doordat de temperatuur constant is, is de energie wegens (7.11) onveranderd.

$$\Delta E = 0 \quad . \qquad (7.18)$$

Uit de Eerste Hoofdwet volgt dan

$$\Delta Q = - \Delta W = - NkT \log \left(\frac{V_1}{V_2}\right) < 0 \quad . \qquad (7.19)$$

Dus het systeem heeft warmte afgestaan aan het warmtebad. Omdat het proces reversibel is volgt de entropieverandering uit (5.26)

$$\Delta S = - Nk \log \left(\frac{V_1}{V_2}\right) < 0 \quad . \qquad (7.20)$$

De entropieverandering is ook te vinden uit (7.15).
De entropie is dus afgenomen.

B. Adiabatisch en reversibel.

Nu geldt $\Delta Q = 0$, zodat volgens de Eerste Hoofdwet

$$\Delta E = \Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} pdV \qquad (7.21)$$

De temperatuur is nu echter niet constant. Volgens (7.11) geldt

$$dE = \frac{3}{2} Nk\, dT \quad . \qquad (7.22)$$

Op elk moment is het systeem in evenwicht, zodat

$$dE = \frac{3}{2} NkdT = - pdV = - \frac{NkT}{V} dV \quad . \qquad (7.23)$$

Dus

$$d(\log T) = - \frac{2}{3} d(\log V) \qquad (7.24)$$

en

$$\log \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \log \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} \qquad (7.25)$$

waar T_1 de begintemperatuur en T_2 de eindtemperatuur is. Uit (7.11) volgt nu

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} \qquad (7.26)$$

Dus zowel de energie als de temperatuur stijgen bij compressie. De verrichte arbeid ΔW is gelijk aan het energieverschil

$$\Delta W = E_2 - E_1 = \frac{3}{2} NkT_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} - 1 \right] \quad . \qquad (7.27)$$

Uit (5.26) volgt

$$\Delta S = 0 \quad . \qquad (7.28)$$

Ook met behulp van (7.15) kan dit gevonden worden (ga dit na).

C. Isotherm en irreversibel.

Nu comprimeren we het gas met een eindige snelheid. Volgens (2.5) voldoet de verrichte arbeid aan de ongelijkheid

$$\Delta W > - \int_{V_1}^{V_2} p dV = NkT \log \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \quad . \qquad (7.29)$$

Dus nu wordt meer arbeid verricht dan in geval A. De energie is onveranderd omdat T constant gehouden wordt. Volgens de Eerste Hoofdwet voldoet dan de toegevoerde warmte aan de ongelijkheid

$$\Delta Q < - NkT \log \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \quad . \qquad (7.30)$$

Nu wordt dus meer warmte afgevoerd naar het warmtebad dan in geval A. De begin- en eindtoestand zijn hetzelfde als in A, dus ook geldt

$$\Delta S = - Nk \log \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \quad . \qquad (7.31)$$

Deze entropievermindering voldoet aan de ongelijkheid (5.27).

D. Adiabatisch en irreversibel.

De verrichte arbeid is nu groter dan in geval B. Omdat $\Delta Q = 0$, moet ΔE groter zijn dan in B. Dus ook de temperatuur wordt meer verhoogd dan in B het geval was. De entropie-verandering ΔS is nu positief, in overeenstemming met (5.27).

VIII. Het klassieke reële gas.

Het ideale-gas-model is een benadering die alleen goed is bij lage dichtheid. In het algemeen moeten we echter de wisselwerking tussen de deeltjes in rekening brengen. De toestandsvergelijking die het verband geeft tussen dichtheid, druk en temperatuur heeft niet meer een algemene eenvoudige gedaante, die universeel is voor alle gassen, zoals in (7.12) het geval was. Bij niet al te hoge dichtheid is een reeksontwikkeling van thermodynamische grootheden in machten van de dichtheid $n = N/V$ nuttig. Zo'n reeks-

ontwikkeling wordt een viriaalreeks genoemd. De viriaalreeks voor de druk kan geschreven worden als

$$p = nkT \left[1 + nB(T) + n^2C(T) + \dots \right] \quad . \tag{8.1}$$

De ideale-gas-wet (7.12) is de eerste-orde-term van (8.1).

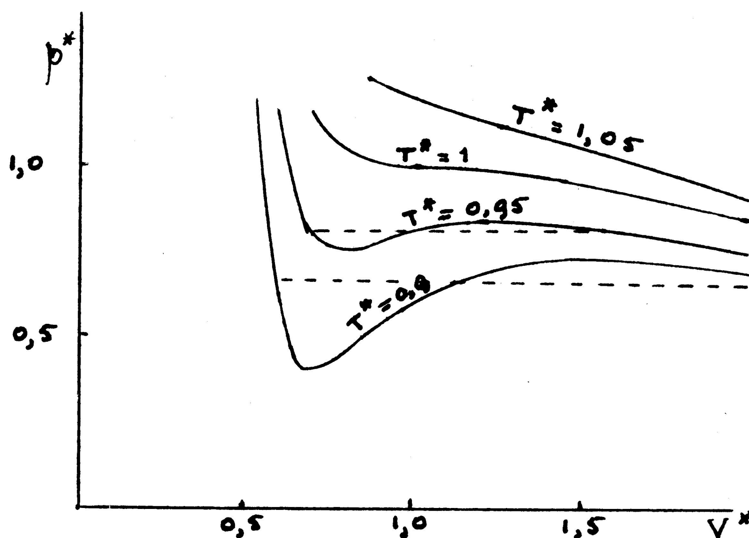
Op grond van algemene kwalitatieve overwegingen kan men ook wel trachten een verbeterde toestandsvergelijking te gissen. Met groot succes is dit in de vorige eeuw gedaan door J.D. van der Waals. Hij ging uit van het idee dat de intermoleculaire wisselwerking een aantrekkend lange-drachtsstuk, en een afstotend korte-drachts-stuk heeft. De harde afstotende kern van de wisselwerking verhindert dat de deeltjes elkaar overlappen. Daardoor hebben de deeltjes niet het totale volume V tot hun beschikking. Per deeltje moet van het totale volume een volume b worden afgetrokken, waarin b het effectieve volume van een deeltje voorstelt. Dus in de ideale-gas-wet vervangen we V door V - Nb. Het aantrekkende stuk houdt de deeltjes enigszins bijeen. Dus er is meer energie nodig voor een deeltje om het gas te verlaten dan in een ideaal gas het geval zou zijn. Anders gezegd, de druk op de wand is niet zo hoog als voor een ideaal gas het geval zou zijn. Dat betekent dat we in de ideale-gas-wet de druk p moeten vervangen door de druk plus een positieve term. Deze extra term moet kwadratisch zijn in de dichtheid, omdat het totale aantal wisselwerkingen evenredig is met het kwadraat van het aantal deeltjes. De resulterende vergelijking is de toestandsvergelijking van Van der Waals

$$(p + n^2a)(1 - nb) = nkT \quad . \tag{8.2}$$

In de afgelopen vijftien jaar zijn modellen ontworpen, waarin (8.2) wordt gevonden als resultaat van een microscopische theorie.

Het verband tussen p en V bij vaste T is volgens (8.2) aanzienlijk gecompliceerder dan volgens de ideale-gas-wet. Als functie van V blijkt p lokale uiterste waarden te hebben, tenminste zolang T beneden een zekere waarde blijft. Dit wordt geinterpreteerd als condensatie. Als we een gas isotherm samenpersen, zal de druk toenemen naarmate het volume kleiner wordt, totdat de verzadigingsdampspanning bij de betreffende temperatuur bereikt is. Als we het volume nog kleiner maken, zal de druk eerst niet verder toenemen, maàr het gas condenseert tot vloeistof. Pas wanneer het volume zo klein is geworden dat alleen vloeistof aanwezig is, zal de druk verder toenemen. In het pV-diagram zal de curve dus een horizontaal stuk hebben. Condensatie vindt slechts plaats wanneer de temperatuur beneden een kritische waarde T_c ligt.

Men zegt nu dat de beide lokale uiterste waarden in de pV-curve van Van der Waals geinterpreteerd kunnen worden als condensatie. De golving in de pV-curve zou dan vervangen moeten worden door een horizontale lijn op zodanige hoogte dat de beide resulterende oppervlakjes gelijk zijn. Dit horizontale stuk stelt dan condensatie voor. De golving wordt dus niet als reëel beschouwd (tenzij in termen van metastabiele toestanden, bv. onderkoelde damp). De kritische temperatuur T_c volgens Van der Waals is dan de temperatuur waar de pV-curve nog juist een stationair punt vertoont. De bijbehorende druk p_c en dichtheid n_c worden de kritische druk en de kritische dichtheid genoemd. Uit de Van der Waalsvergelijking (8.2) kunnen p_c, n_c en T_c gevonden worden m.b.v. de eis dat p als functie van V (of n) een buigpunt vertoont



$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \text{en} \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad . \tag{8.3}$$

Hieruit volgt:

$$T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{kb} \; ; \; n_c = \frac{1}{3b} \quad ; \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad . \tag{8.4}$$

De Van der Waalsvergelijking (8.2) kan in dimensieloze vorm geschreven worden

$$(p^* + 3n^{*2})\,(1 - \frac{1}{3}\,n^*) = \frac{8}{3}\,n^*T^* \quad , \tag{8.5}$$

waar

$$p^* = p/p_c \ ; \quad n^* = n/n_c \ ; \quad T^* = T/T_c \quad . \tag{8.6}$$

De figuur laat de Van der Waalscurven in dimensieloze vorm zien. Hier is $V^* = V/V_c$ en $V_c = N/n_c$, zodat $V^* = 1/n^*$.

De overeenstemming met experimentele resultaten is redelijk bij niet te hoge dichtheid.

Een meer algemene, moleculaire beschrijving van een niet-ideaal gas vinden we door uit te gaan van een moleculaire Hamiltoniaan, bestaande uit de kinetische energie van de deeltjes, en een potentiële energie $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2,.. \vec{r}_N)$, die een functie is van de positie van alle N deeltjes. De eenvoudigste aanname is dat V geschreven kan worden als de som van wisselwerkingspotentialen voor paren van deeltjes, waarbij de paarwisselwerking alleen afhangt van de afstand tussen de twee deeltjes

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2,.. \vec{r}_N) = \sum_{i<j} v(|\ \vec{r}_i - \vec{r}_j\ |) \quad . \tag{8.7}$$

De verdelingsfunctie over de impulsen en de posities van alle deeltjes $(\vec{p}_1, \vec{p}_2,.. \vec{p}_N; \vec{r}_1, \vec{r}_2,.. \vec{r}_N)$ kunnen we vinden met een soortgelijk argument als waarmee we in hoofdstuk III de Maxwell-Boltzmannverdeling vonden voor een ideaal gas in een uitwendig veld. Men kan dit zelf nagaan door een ensemble van identieke systemen te beschouwen, en het statistisch gewicht voor een verdeling van microtoestanden $(\vec{p}_1,...\vec{p}_N; \vec{r}_1, ...\vec{r}_N)$te beschouwen. De verdelingsfunctie $f(\vec{p}_1,...\vec{p}_N; \vec{r}_1,...\vec{r}_N)$ is dan

$$f(\vec{p}_1, ..\vec{p}_N; \vec{r}_1, ..\vec{r}_N) = \frac{1}{Z(N,V,T)} \frac{1}{N!h^{3N}} e^{-\beta(K + V)} \quad , \tag{8.8}$$

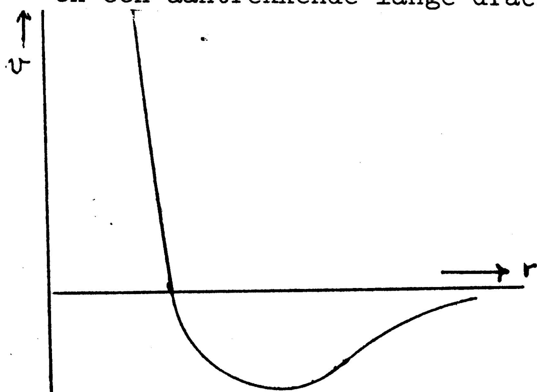
waar K de kinetische energie is

$$K = \sum_i \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} \tag{8.9}$$

en waar V de potentiële energie is, gegeven door (8.7). De toestandssom Z(N,V,T) is een generalisatie van het ideale-gas-resultaat (7.7)

$$Z(N,V,T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\vec{p}_1 .. d\vec{p}_N \, d\vec{r}_1 .. d\vec{r}_N \, e^{-\beta(K+V)} \quad . \tag{8.10}$$

Een typische paarwisselwerking v(r) heeft een afstotend korte-drachtsstuk en een aantrekkende lange-drachtsstuk in de figuur.



Vergelijking (8.10) voor de toestandssom dient als uitgangspunt om thermodynamische grootheden te vinden, bijvoorbeeld de druk p(N,V,T). Een algemene eenvoudige gedaante voor de toestandsvergelijking

is niet meer te vinden en we moeten benaderingen maken. Wel is het mogelijk om expliciete uitdrukkingen te vinden voor de viriaalcoefficienten B, C, etc. We zullen dit laten zien voor B(T) (de tweede viriaalcoefficient). Omdat de Hamiltoniaan de som is van de kinetische energie (die alleen van de impulsen afhangt) en een potentiële energie (die alleen van de posities afhangt), kunnen we de toestandssom (8.10) schrijven als het product van de ideale-gas-toestandssom (7.7) en een correctiefactor,

$$Z(N_1V_1T) = Z_{id}\, Q_N \quad , \qquad (8.11)$$

waar Q_N de configuratie-integraal is

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int d\vec{r}_1 .. \, d\vec{r}_N \, e^{-\beta V} \quad . \qquad (8.12)$$

Vanwege (8.7) kunnen we $e^{-\beta V}$ schrijven als een product van paarwisselwerkingsfactoren

$$e^{-\beta V} = \prod_{i<j} e^{-\beta v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} \quad . \qquad (8.13)$$

We voeren nu in de functies λ_{ij} als

$$1 + \lambda_{ij} = e^{-\beta v(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} \quad . \qquad (8.14)$$

Dan gaat λ_{ij} naar nul als $(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \to \infty$. We kunnen Q_N schrijven als

$$\begin{aligned} Q_N &= \frac{1}{V^N} \int d\vec{r}_1 .. \, d\vec{r}_N \;\; \Pi(1 + \lambda_{ij}) \\ &= \frac{1}{V^N} \int d\vec{r}_1 .. \, d\vec{r}_N \left[1 + \Sigma\lambda_{ij} + \Sigma\Sigma\lambda_{ij}\,\lambda_{kl} + .. \right] \qquad (8.15) \\ &= 1 + \tfrac{1}{2}\, \frac{N(N-1)}{V} \int d\vec{r}\; \lambda(r) + \ldots \end{aligned}$$

De Helmholtz vrije energie F is dan

$$F = F_{id} - \frac{1}{\beta} \log Q_N \quad . \qquad (8.16)$$

Voor de druk vinden we dan uit (5.25)

$$p = p_{id} + \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial v} \left[\tfrac{1}{2}\, \frac{N(N-1)}{V} \int d\vec{r}\; \lambda(r) \right] + \cdots \qquad (8.17)$$

$$= \frac{NkT}{V} - \tfrac{1}{2}kT \left(\frac{N}{V}\right)^2 \int d\vec{r}\; \lambda(r) + O\left(\frac{N}{V}\right)^3 \qquad (8.18)$$

Men kan direct nagaan dat de verdere termen van hogere orde in de dichtheid zijn.

Door dit te vergelijken met (8.1) vinden we

$$B(T) = -\tfrac{1}{2}\int d\vec{r} \quad \lambda(r) = 2\pi \int_0^\infty r^2 \, dr \left[1-e^{-\beta v(r)}\right] \tag{8.19}$$

De term $1-e^{-\beta v(r)}$ is ongeveer 1 als v(r) groot is (voor kleine r), en is ongeveer $\beta v(r)$ als v(r) klein is (voor grote r). We benaderen nu

$$1-e^{-\beta v(r)} \simeq 1 \qquad \text{als} \quad o < r < r_o \tag{8.20}$$

$$\simeq \beta v(r) \qquad \text{als} \quad r > r_o \; . \tag{8.21}$$

waar r_o de afstand is waar v(r) = o. Dan is r_o een maat voor de diameter van de deeltjes. Door (8.20) en (8.21) in te vullen in (8.19) vinden we

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} r_o^{\,3} + 2\pi\beta \int_0^\infty dr \; r^2 \quad v(r) \; . \tag{8.22}$$

In deze simpele benadering bestaat de tweede viriaal-coefficient uit twee termen, één die onafhankelijk is van de temperatuur, en één evenredig met $\frac{1}{T}$. Dit kunnen we vergelijken met de viriaalontwikkeling van de Van der Waalstoestandsvergelijking (8.2)

$$p = nkT \left[1 + n\left(b - \frac{a}{kT}\right) + n^2 b^2 + \ldots \right] \tag{8.23}$$

Door verlijking van (8.22) en (8.23) vinden we

$$b = \frac{2\pi}{3} r_o^{\,3} \tag{8.24}$$

$$a = -\,2\pi \int_{r_o}^\infty dr \; r^2 \; v(r) \tag{8.25}$$

Dit geeft dus een moleculaire interpretatie van de grootheden a en b. Inderdaad heeft b te maken met het eigen volume van de deeltjes, en a met de lange-drachts aantrekkende wisselwerking.

Dit is een voorbeeld van een eenvoudige berekening van meetbare grootheden (B(T), a, b), in termen van de wisselwerkingspotentiaal v. Ook voor meer gecompliceerde beschouwingen is (8.10) een geschikt uitgangspunt.

IX. Systemen met deeltjesuitwisseling.

In hoofdstuk III beschouwden we een volledig geisoleerd systeem, waarvoor E, V, N vaste waarden hebben. Daarbij behoorde de verdeling over microtoestanden, waarbij alle microtoestanden met deze waarde E,V,N een even grote waarschijnlijkheid hadden. Deze verdeling wordt wel de microcanonieke verdeling genoemd. In hoofdstuk V beschouwden we een systeem in contact met een warmtebad (dus met fluctuerende energie) maar met vast deeltjesaantal N Hier hebben T,V,N vaste gegeven waarden. De bijbehorende verdeling is de Boltzmannverdeling (5.6), die ook wel de canonieke verdeling genoemd wordt.

In dit hoofdstuk beschouwen we een systeem dat niet alleen energie, maar ook deeltjes kan uitwisselen met een groot systeem. Het warmtebad fungeert dan ook als deeltjesreservoir. Het systeem kan bijvoorbeeld omgeven zijn door vaste, lekkende wanden, of het kan een denkbeeldig hokje zijn in een groot systeem, bijvoorbeeld een kubieke centimeter in een gascylinder. Dan kunnen we vragen naar de waarschijnlijkheid $p_{N,r}$, dat het systeem N deeltjes bevat, en dat dit N-deeltjessysteem verkeert in de microtoestand r. Het systeem met het warmtebad is in evenwicht. De afleiding gaat hetzelfde als voor de Boltzmannverdeling (zie hoofdstuk V) alleen met dit verschil dat niet alleen de energie E_r van het systeem maar ook het deeltjesaantal N een variabele is. De energie E_o en het deeltjesaantal N_o van systeem plus warmtebad is constant. De entropie van het warmtebad $S_{wb}(E_o-E_{Nr}, N_o-N)$ kunnen we ontwikkelen in een dubbele reeks. Het resultaat is dat

$$p_{N,r} = c^{-\beta E_{Nr}+\beta\mu N}/\mathcal{Z}(T,V,\mu) \quad . \qquad (9.1)$$

waar $\beta = (kT)^{-1}$, en waar T de temperatuur en μ de chemische potentical van het warmtebad is. We gebruikten de definitie (4.13) van chemische potentiaal. De verdeling (9.1) wordt wel de Gibbs-verdeling of de groot-canonieke verdeling genoemd. De normerings-constante $\mathcal{Z}(T,V,\mu)$ wordt de groot-canonieke toestandssom genoemd, terwijl de "gewone" toestandssom Z(T,V,N,), (5.7) ook wel de canonieke toestandssom wordt genoemd. De groot-canonieke toestandssom $\mathcal{Z}(T,V,\mu)$ is gedefinieerd als

$$\mathcal{Z}(T,V,\mu) = \sum_{N=o}^{\infty} \sum_{r} c^{-\beta E_{Nr}+\beta\mu N} = \sum_{N=o}^{\infty} c^{\beta\mu N}\, Z(T,V,N) \quad . \qquad (9.2)$$

De Gibbs-verdeling is gespecificeerd door de drie vaste waarden T, V, μ.
Voor vast deeltjesaantal vonden we (5.24)

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \qquad (9.3)$$

voor het verschil van twee evenwichtstoestanden.
Als ook N kan variëren, dan wordt dit

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad . \qquad (9.4)$$

waar we (4.13) gebruikten. Dus bij variabel deeltjesaantal wordt (5.24) gewijzigd in

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \qquad (9.5)$$

Verg. (9.4) of (9.5) geeft een relatie tussen veranderingen in thermodynamische grootheden, voor twee dicht bij elkaar liggende evenwichtstoestanden.

Voor de Gibbs-verdeling geldt volgens (5.9)

$$\begin{aligned} S &= -k\sum_{Nr} p_{Nr} \log p_{Nr} \qquad (9.6) \\ &= -k\sum_{Nr} p_{Nr} \left[\beta\mu N - \beta E_{Nr} - \log \mathcal{Z}\right] \\ &= \frac{-\mu N}{T} + \frac{E}{T} + k \log \mathcal{Z} \quad . \end{aligned}$$

waar N en E het gemiddelde deeltjesaantal en de gemiddelde energie zijn.
We definiëren nu de zogenoemde grand potentiaal Ψ door

$$\Psi = -\frac{1}{\beta} \log \mathcal{Z}\,(T, V, \mu) \qquad (9.7)$$

Uit (9.6) volgt dan

$$\Psi = E - TS - \mu N = F - \mu N \qquad (9.8)$$

waar F de Helmholtz vrije energie is, gedefinieerd in (5.28). De grand potentiaal Ψ speelt in het geval van de Gibbsverdeling dezelfde rol als de Helmholtz vrije energie in het geval van de Boltzmannverdeling, zoals blijkt door (5.29) en (9.7) te vergelijken. De overige thermodynamische grootheden volgen nu door differentiatie van log $\mathcal{Z}(T, V, \mu)$ naar de krakteristieke variabelen

$$E = \sum_{Nr} p_{Nr} E_{Nr} = - \left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}(T,V,\mu)}{\partial \beta}\right)_{V,\mu\beta} \qquad - \left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right)_{\mu,V} = E - N\mu \tag{9.9}$$

$$N = \sum_{Nr} p_{Nr} N = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}(T,V,\mu)}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{9.10}$$

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}(T,V,\mu)}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad . \tag{9.11}$$

De gelijkheden (9.9) en (9.10) volgen rechtstreeks uit (9.1), (9.11) volgt het gemakkelijkst door (9.8) en (9.5) te combineren

$$\begin{aligned} d\Psi &= dE - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu \\ &= -pdV - SdT - Nd\mu \quad , \end{aligned} \tag{9.12}$$

waarmee (9.11) triviaal is wegens (9.7). We kunnen ook schrijven

$$p = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu} \tag{9.13}$$

waaruit blijkt dat de grand potentiaal de effectieve potentiele energie is bij constante temperatuur en chemische potentiaal (dus voor een systeem dat energie en deeltjes kan uitwisselen met een warmtebad).

Door vergelijking zal duidelijk zijn dat de thermodynamische interpretatie van de microcanonieke verdeling, de canonieke verdeling (of Boltzmannverdeling) en de groot-canonieke verdeling (of Gibbs-verdeling) eenzelfde structuur heeft. De relaties tussen thermodynamische grootheden is identiek in de drie gevallen, maar in elk van de gevallen hebben we een andere drietal karakteristieke grootheden. De microcanonieke verdeling heeft als karakteristieke grootheden E,V,N. De relatie van destatistische verdeling met de thermodynamica is de relatie (3.11),

$$S = k \log \Omega \tag{9.14}$$

die de entropie S geeft als functie van E,V,N, Andere thermodynamische grootheden volgen door differentiatie van S naar deze karakteristieke grootheden, zoals blijkt uit de algemene thermodynamische differentiaal (9.4)

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} \quad , \quad p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} \qquad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} \quad . \tag{9.15}$$

De canonieke (of Boltzmannverdeling) heeft als karakteristieke grootheden T,V,N. De relatie met de thermodynamica is (5.29)

$$F = -\frac{1}{\beta}\log Z \;, \qquad (9.16)$$

die de Helmholtz vrije energie geeft als functie van T,V,N. De differentiaal dF is uitgedrukt in de veranderingen in de karakteristieke grootheden door

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \;, \qquad (9.17)$$

zoals men vindt uit (9.5) en (5.28). Andere thermodynamische grootheden vinden we door F te differentieren naar de karakteristieke grootheden

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \;;\quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \;;\quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} \;. \qquad (9.18)$$

Voor de groot-canonieke verdeling (of Gibbs-verdeling) zijn de karakteristieke grootheden T, μ, V. De relatie met de thermodynamica is (9.7)

$$\Psi = -\frac{1}{\beta}\log \mathcal{Z}\,(T,V,\mu) \;. \qquad (9.19)$$

Andere thermodynamische grootheden vinden we door (9.19) te differentieren naar de karakteristieke grootheden. Uit (9.12) volgt

$$p = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu} \;;\quad S = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu} \;;\quad N = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\mu}\right)_{V,T} \;. \qquad (9.20)$$

We willen er de nadruk op leggen dat de relaties tussen thermodynamische grootheden (zoals (9.4), (9.5), (9.8), (9.12), (9.13), (9.15), (9.17), (9.18), (9.20)) algemeen geldig zijn voor systemen in evenwicht.

In het bijzonder zijn ze alle geldig voor de drie evenwichtsverdelingen die we besproken hebben. De drie verdelingen gelden echter voor verschillende situaties, en de meest natuurlijke relatie met de thermodynamica is verschillend voor de drie verdelingen.

Werkcollege Inleiding Statistische Fysica FEBRUARI 1974

1. De warmtecapaciteit van een gas bij constant volume c_V is gedefinieerd als

$$c_V = \left(\frac{đQ}{\partial T}\right)_V \quad .$$

De warmtecapaciteit bij constante druk is

$$c_p = \left(\frac{đQ}{\partial T}\right)_p \quad .$$

waarbij de (eventuele) volumeverandering reversibel is.

a. Bewijs dat

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + p\gamma$$

waar γ de thermische uitzettingscoefficient $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ is.

2. Voor een ideaal gas geldt

$$pV = NkT$$

en

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad .$$

a. Bereken c_V en c_p voor een ideaal gas.

b. Laat zien dat bij een adiabatische reversibele toestandsverandering van een ideaal gas geldt

$$c_V dT = -pdV \quad .$$

Laat zien dat voor zo'n verandering geldt

$$T^{c_V} V^{c_p - c_V} = \text{constant}$$

$$p(V^{c_p/c_V}) = \text{constant} \quad .$$

3. De enthalpie H van een systeem is gedefinieerd als

$H = E + pV$. Druk c_p uit in H.

4. We beschouwen het volgende eenvoudige model van een kristal van N atomen. Elk atoom kan zitten op een roosterpunt met energie nul, ofwel op een plaats midden in de roostercel met energie ε. Er zijn dus N roosterpunten, en N alternatieve roosterpunten. Als een atoom niet op zijn roosterpunt zit, kan het op elk van de N alternatieve posities zitten. De atomen zijn niet onderscheidbaar. Beschouw nu een toestand waarin n van de N atomen niet op hun roosterpunt zitten.

   a. Wat is het statistisch gewicht van deze toestand?

   b. Maak de Stirlingbenadering voor de faculteit $\log p! = p \log p - p$. Geef de entropie en de temperatuur van deze toestand.

   c. Hoe groot is de factie $\frac{n}{N}$ als ε = 1eV, T = 300K?

   ($kT = \frac{1}{40}$ eV als T = 300 K).

5. Beschouw een ideaal gas in een geisoleerd bolvormig vat. Bij botsingen met de wand verandert het impulsmoment t.o.v. het middelpunt niet, zodat het totale impulsmoment een behouden grootheid is. Beschouw nu een toestand met energie E en totaal impulsmoment $\vec{L}$.

   a. Geen een uitdrukking voor de verdelingsfunctie $f(\vec{p},\vec{r})$ van de deeltjes, als functie van E en $\vec{L}$.

   b. Wat is deze verdelingsfunctie als $\vec{L} = o$?

6. De warmtecapaciteit van 1 gr. water is 4,2 J/K. We brengen 1 kg water met een temperatuur van 20°C in contact met een warmtebad van 80°C. We wachten totdat zich het evenwicht heeft ingesteld, en het water ook op 80°C is gekomen.

   a. Wat is de entropietoename van het water plus het warmtebad? Nu verwarmen we het water in twee stappen, door het eerst in contact te brengen met een warmtebad van 50°C, en vervolgens met een warmtebad van 80°C.

   b. Wat is nu de totale entropietoename?

   c. Wat wordt de entropietoename als we het aantal stapjes naar oneindig laten gaan?

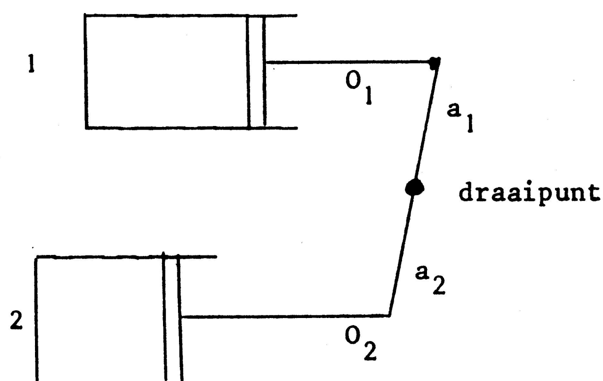
7. We bekijken een systeem van N harmonische oscillatoren, elk met energie-eigentoestanden bij de energieën $E_n = \hbar\omega\,(n + \frac{1}{2})$.
De oscillatoren zitten vast in de ruimte.

a. Geef de Helmholtz vrije energie F, de gemiddelde energie E, de warmtecapaciteit c, de entropie S en de chemische potientiaal μ.

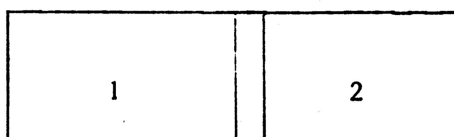
b. Schets deze grootheden als functie van de temperatuur en als functie van ω. Dit is het Einstein-model voor de roostertrillingen van een kristal.

8. We beschouwen een tweetal cylinders met gas, elk afgesloten door een zuiger. De zuigers zijn gekoppeld via een hefboom als in de tekening.
De oppervlakte van de ene zuiger is O_1, van de andere O_2.
De armen van de hefboom hebben lengte a_1, en a_2.
De systemen kunnen tevens warmte uitwisselen.

a. Geef de voorwaarden voor evenwicht.



9. Een geisoleerd systeem is door een beweeglijk adiabatische wand in twee deelsystemen verdeeld. De systemen kunnen geen warmte uitwisselen, maar bij een volumeverandering wordt onvermijdelijk ook energie uitgewisseld. Dus volumeverandering en energieerandering zijn nu niet onafhankelijk. Immers



$$dE_i \geq -p_i dV_i \qquad \text{(i)}$$

Volgens de fundamentele thermodynamische differentiaal geldt

$$dE_i = T_i dS_i - p_i dV_i \qquad \text{(ii)}$$

Verder zijn de totale energie $E_1 + E_2$ en het totale volume constant.
De temperaturen zijn verschillend.

a. Laat zien dat bij een spontane verandering geldt

$$(p_1 - p_2)\, dV_1 \geq 0 \quad ,$$

zodat het volume toeneemt waar de druk het grootste is.

b. Laat zien dat $dS = 0$, zodra $p_1 = p_2$. Dus bij evenwicht zijn de drukken gelijk, ook al zijn de temperaturen verschillend.

10. Voor een paramagnetische stof van spins ½ is volgens (6.5) de entropie een functie van $\beta\mu B$.
Neem aan dat we het magnetisch veld B adiabatisch en reversibel reduceren tot de lagere waarde B'.

a. Wat is de eindtemperatuur T' ?
(Deze methode van adiabatische demagnetisatie wordt gebruikt om materie dicht bij het absolute nulpunt nog verder af te koelen.)

11. Een ideaal klassiek gas van N deeltjes is opgesloten in een deelvolume V_1 van een groter volume V.
Het gas wordt door een wand in V_1 gehouden.
Op zeker moment wordt deze wand plotseling weggetrokken, zodat het gas het gehele volume V gaat vullen. Dit is een irreversibel proces.

a. Bereken de verandering in energie, alsmede de toegevoerde warmte, wanneer het systeem is ingebed in een warmtebad met temperatuur T.

b. Beantwoord dezelfde vragen als het systeem door adiabatische wanden omgeven is.

c. Wat voor verschil verwacht U als het gas niet ideaalis?

12. We beschouwen een ideaal gas van N deeltjes met massa m in een zwaartekrachtveld g. De totale energie is de som van de kinetische energie K en de potentiele energie V.

$$K + V = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + mg\, z_i \right) ,$$

waar z_i de z-component van de positie van deeltje i is. Het gas heeft een temperatuur T, en bevindt zich in een cylinder met as evenwijdig aan de z-as, met grondoppervlak O op z = o.
Het bovenvlak van de cylinder bevindt zich op de hoogte h.

a. Geef de toestandssom, de Helmholtz vrije energie, de warmtecapaciteit bij een constant volume, de entropie en de chemische potentiaal in de limiet $h \to \infty$

b. Wat is de gemiddelde hoogte van de deeltjes als $h \to \infty$

c. Laat zien dat de dichtheid n als functie van z voldoet aan

$$n(z) = n(o)\, e^{-\beta mgz} .$$

Wegens de ideale gaswet geldt hetzelfde voor de druk

$$p(z) = p(o)\, e^{-\beta mgz} .$$

(dit is de barometrische hoogteformule).

d. Laat zien dat het drukverschil tussen twee hoogten z en z + dz juist overeenkomt met het gewicht van de deeltjes tussen z en z + dz.

13. a. Ga uit van de identiteit

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$$

waar F de Helmholtz vrije energie is.

Bewijs nu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

b. Bewijs nu

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad .$$

14. De Gibbs vrije energie is gedefinieerd als

$$G = E + pV - TS$$

a. Bewijs nu uitgaande van de fundamentele thermodynamische differentiaal

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad .$$

Bij een homogeen systeem is de Gibbs vrije energie eenvoudig evenredig met het deeltjes aantal N, bij constante temperatuur en druk

$$G(T,p,\lambda N) = \lambda G(T,p,N)$$

(Dit geldt bijv. niet voor een vat met gas en vloeistof samen.)

b. Bewijs hieruit voor een homogeen systeem

$$G(T,p,N) = N\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$$

c. Bewijs voor een homogeen systeem

$$G(T,p,N) = \mu N \quad .$$

15. a. Geef de groot-kanonieke toestandssom voor een klassiek ideaal gas.

b. Bewijs dat voor een homogeen systeem geldt

$$\Psi = -pV$$

waar Ψ de grand potentiaal is.

c. Geef een vergelijking voor de druk van een klassiek ideaal gas, dat energie en deeltjes kan uitwisselen met een warmtebad.

TRANSITORIUM I
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT

TENTAMEN LORENTZ-INVARIANTIE + STATISTISCHE FYSIKA

15 februari 1974

U WORDT VERZOCHT ELKE OPGAVE OP EEN APART VEL TE MAKEN

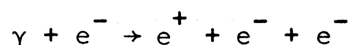
Onderdeel Lorentz-invariantie

1. Een elektron heeft een snelheid $v = \frac{5}{13}c$.
Druk zijn totale energie E en ook de grootheid pc uit in de rustenergie E_o.



Dit elektron maakt een kopbotsing met een foton (d.w.z. hun impulsen hebben tegengestelde richtingen).

Bereken de energie die het foton minstens moet hebben (de drempelenergie) om de reaktie



$$\gamma + e^- \rightarrow e^+ + e^- + e^-$$

mogelijk te maken.

Geg.: $E_o = 511$ keV.

2. In een gebied bevindt zich een elektrisch geleidend medium waarin het elektromagnetische veld en de ladings- en stroomdichtheden uniform en in de tijd konstant zijn.

In het inertiale stelsel S_o (waarin het medium als geheel in rust is) is de stroomdichtheid $\vec{J}_o$, de ladingsdichtheid ρ_o terwijl de geleiding voldoet aan de wet van Ohm

$$\vec{J}_o = \sigma \vec{E}_o$$

(σ = de soortelijke geleiding).

a) Voor een waarnemer in het inertiale stelsel S heeft het medium de snelheid $\vec{u}$

Wat zijn de stroomdichtheid $\vec{J}$ en de ladingsdichtheid ρ in S?

In stelsel S zal de wet van Ohm zeker niet luiden $\vec{J} = \sigma \vec{E}$. Geef hiervoor een kort argument.

b) Als u = de 4-snelheid van het medium en j = de 4-stroomdichtheid in het medium beschouwen we s, gedefinieerd als

$$s = j - \rho_o u$$

Z.O.Z.

Wat zijn de komponenten van s in S_o?

" " " " " s in S?

Bepaal $s \cdot u$.

Is s een tijdachtige of plaatsachtige 4-vektor?

c) Laat zien dat de vergelijking

$$s = \sigma F \cdot u/c \qquad (1)$$

de relativistisch co-variante vorm van de wet van Ohm is (F = tensor van het $\vec{E}$, $\vec{B}$-veld).

Leid daartoe eerst af dat (1) in S_o inderdaad de wet van Ohm bevat, licht vervolgens kort toe waarom dit dan ook in andere enertiale stelsels zo is.

Schrijf de wet van Ohm nu expliciet uit in S.

Gegeven: transformatie van $\vec{E}$ als S' met snelheid $\vec{v}$ t.o.v. S beweegt:

$$\vec{E}'_{//} = \vec{E}_{//} \qquad \vec{E}'_{\perp} = \gamma\{\vec{E}_{\perp} + \vec{v} \times \vec{B}\}$$

Veldtensor in korte notatie:

$$F = \begin{pmatrix} (c\vec{B}) & -i\vec{E} \\ i\vec{E} & o \end{pmatrix} \qquad (c\vec{B})\cdot \vec{u} = c\,\vec{u} \times \vec{B}$$

Onderdeel Statistische Fysika

3. We beschouwen een systeem van N deeltjes, dat voldoet aan de Boltzmann-verdeling. We nemen aan dat de toestandssom Z(N,V,T) voldoet aan de gelijkheid

$$Z(N,V,T) = \frac{1}{N!}\,(Z_1(V,T))^N$$

waar Z_1 de toestandssom voor één deeltje is. (Dit geldt voor een ideaal gas).

a) Geef een uitdrukking voor de Helmholtz vrije energie F en de chemische potentiaal μ, in termen van Z_1.

Gebruik de formule van Stirling

$$\log N! = N \log N - N.$$

De grand potentiaal ψ is gedefinieerd door de gelijkheid

$$\psi = F - \mu N.$$

b) Laat zien dat

$$____________ \psi = -kTN$$

Nu beschouwen we het systeem, terwijl het deeltjes kan uitwisselen met een reservoir, zodat het voldoet aan de Gibbsverdeling.

c) Laat zien dat ψ voldoet aan dezelfde vergelijking, waar nu N het gemiddelde aantal deeltjes in het systeem is.

4. Op het werkkollege is afgeleid

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} ,$$

waar S de entropie, V het volume, p de druk en T de temperatuur is van een systeem met N deeltjes. U mag deze gelijkheid gebruiken zonder bewijs. Verder geldt de fundamentele thermodynamische differentiaal

$$dE = TdS - pdV + \mu dN.$$

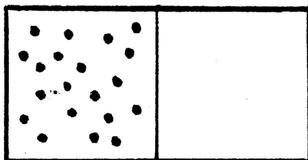
a) Laat zien dat

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,T} = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{N,V}$$

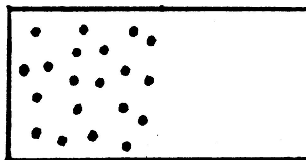
Gebruik deze gelijkheden bij het volgende voorbeeld. Een van der Waalsgas van N deeltjes voldoet aan de vergelijking

$$\left(p + \frac{N^2}{V^2} a\right)(V - Nb) = NkT .$$

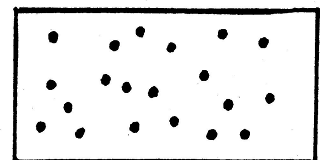
Beschouw nu een van der Waalsgas dat met behulp van een wand opgesloten zit in de helft van een cylinder met volume V. Op zeker begintijdstip wordt de wand plotseling weggehaald en daarna zal het gas expanderen tot het totale volume V gevuld is. De cylinder is in warmtekontakt met een warmtebad van temperatuur T.



I



II



III

b) Hoeveel is de aan het systeem toegevoerde warmte Q bij dit proces?

c) Hoeveel bedraagt de entropie-toename?